

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 00 616 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 00 616.7  
22 Anmeldetag: 13. 1. 93  
43 Offenlegungstag: 14. 7. 94

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 09 D 167/00  
C 09 D 175/06  
C 08 G 18/63  
C 08 G 18/80  
B 05 D 7/16  
B 05 D 1/36  
// (C09D 151/08,  
167:00,133:14,133:02,  
135:00,133:06)C08G  
18/62,18/42

DE 43 00 616 A 1

A

71 Anmelder:  
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

74 Vertreter:  
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;  
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Leifert, E.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 40593  
Düsseldorf

72 Erfinder:  
Bederke, Klaus, Dr., 4322 Sprockhövel, DE;  
Duecoffré, Volker, 5600 Wuppertal, DE; Flosbach,  
Carmen, Dr., 5600 Wuppertal, DE; Schubert, Walter,  
Dr., 5600 Wuppertal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Emulgatorfreies, hitzehärtbares Überzugsmittel, dessen Herstellung und Verwendung

57 Emulgatorfreies, hitzehärtbares Überzugsmittel in Form einer wässrigen Emulsion, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung. Das Überzugsmittel enthält:  
A) 30 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer, nach Neutralisation mit Basen wasserverdünnter Polyesteroligomer-Polyacrylate, erhältlich durch radikalische Polymerisation von 50 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit hydrophoben und hydrophilen Anteilen, wobei  
a) die hydrophoben Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit sekundären OH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können, und  
b) die hydrophilen Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit primären OH-Gruppen und monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit COOH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können, wobei das Zahlenverhältnis von aus den Komponenten b) und a) stammenden primären zu sekundären OH-Gruppen im Copolymeren 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 beträgt, in 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxyfunktioneller Polyesteroligomerer, erhältlich durch Polykondensation von einem oder mehreren Diolen und/oder Polyolen und einer oder mehreren Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, mit einem errechneten Molekulargewicht von 200 bis 1000, einer Hydroxylzahl von 100 bis 600 und einer Säurezahl von 0 bis 15, wobei die Monomeren a) und b) in derartigen Mengen

eingesetzt werden, daß das Polyesteroligomer-Polyacrylat ...

DE 43 00 616 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen  
BUNDESDRUCKEREI 05.94 408 028/230

Die Erfindung betrifft ein hitzhärtbares Überzugsmittel auf der Basis selbstemulgierender Copolymerer insbesondere auf Polyesteroligomer-Polyacrylatbasis im Gemisch mit verkapptem Polyisocyanat und Neutralisationsmittel, das übliche Lackzusatzstoffe wie Pigmente, Füllstoffe und/oder organische Lösemittel enthalten kann. Das wäßrige Überzugsmittel ist für die Herstellung von Lackierungen, insbesondere für Mehrschichtlackierungen als Basislack, bevorzugt als Klarlack verwendbar.

Der Aufbau von Mehrschichtlackierungen ist insbesondere aus dem Sektor des Kraftfahrzeugbaus bekannt. Dabei ist es günstig, auf einer Basislacksschicht nach kurzer Antrocknungszeit "naß-in-naß" eine Klarlacksschicht aufzubringen, worauf dann ein gemeinsames Einbrennen erfolgt.

Wäßrige Lacke, insbesondere Klarlacke, werden in der Literatur beschrieben. In der DE-PS 28 06 497 wird eine Mehrschichtlackierung mit einem Klarlacküberzug als Deckschicht beschrieben, wobei dieser Klarlack auch wasserverdünnbar sein soll. Wasserverdünnbare Klarlacke werden jedoch nicht definiert. Als Basislack-Überzugsmittel werden Polyester mit hohem Molekulargewicht und hoher Viskosität, gelöst in Xylol, verwendet, die mit Acrylharzen vermischt werden können. Derartige Lacke haben einen hohen Bedarf an Neutralisationsmittel. Die DE-OS 35 32 617 beschreibt wäßrige Beschichtungsmassen auf der Basis von hochwirksamen Harzen, beispielsweise Polyesterharzen, in denen Harzpartikel, bei denen es sich um Acrylharze handeln kann, dispergiert sind. Die erhaltenen Massen sind instabil und unterliegen einer raschen Phasentrennung.

In der DE-OS 35 37 855 wird die Verwendung von sauren Polykondensaten auf der Basis von Acrylharzen und Polyetherpolyolen beschrieben, die nach ihrer Neutralisation als wasserverdünnbare Bindemittel zur Herstellung von wasserverdünnbaren Einbrennfüllern, Decklacken oder Klarlacken eingesetzt werden können. Die hier eingesetzten Polyetherpolyole verlieren auch nach dem Einbrennen nicht ihre hohe Hydrophilie, so daß Feuchtraum- und Schwefelsäurebeständigkeit dieser Systeme unzureichend sind.

Auch in der EP-A 0 365 775 wird die Verwendung saurer Polyacrylate beschrieben, die nach ihrer Neutralisation und Verdünnung zur Herstellung wasserverdünnbarer Decklacke dienen. Hier wird als Vernetzungsmittel Melaminharz eingesetzt. Die zusätzliche Verwendung von Oligomeren wird nicht beschrieben, ebenso nicht die Vernetzung mit verkappten Polyisocyanaten. Außerdem weisen diese Überzugsmittel noch unbefriedigende High-Solid-Werte (HS-Werte) auf, das heißt sie benötigen einen hohen Gehalt an organischen Lösemitteln, in der Größenordnung von 27 g und mehr, bezogen auf 100 g Harzfestkörpergehalt (entsprechend einem HS-Wert von 73 und weniger).

In der älteren, nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung T 42 23 183.3 werden wäßrige Emulsionen auf der Basis von Acrylcopolymeren beschrieben, die im Schoße eines oder mehrerer niedermolekularer Polyester synthetisiert und anschließend mit einem Gemisch aus Melaminharzen und verkappten Polyisocyanaten vernetzt werden.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von wäßrigen Überzugsmitteln mit geringem Gehalt an organischen Lösemitteln, die zu Überzügen mit hoher Chemikalienbeständigkeit, insbesondere hoher Beständigkeit

gegen Säuren und Ölruf, und mit sehr geringer Vergilbungstendenz, führen.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch ein emulgatorfreies, hitzhärtbares Überzugsmittel in Form einer wäßrigen Emulsion, das einen Gegenstand der Erfindung bildet und enthält:

A) 30 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer, nach Neutralisation mit Basen wasserverdünnbarer Polyesteroligomer-Polyacrylate, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

50 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit hydrophoben und hydrophilen Anteilen, wobei

a) die hydrophoben Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit sekundären OH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können und

b) die hydrophilen Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit primären OH-Gruppen und monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit COOH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können, wobei das Zahlenverhältnis von aus den Komponenten b) und a) stammenden primären zu sekundären OH-Gruppen im Copolymeren 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 beträgt,

in 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxyfunktioneller Polyesteroligomerer, erhältlich durch Polykondensation von Diolen und/oder Polyolen und Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, gegebenenfalls unter Mitverwendung von einem oder mehreren Monoalkoholen und/oder Monocarbonsäuren, mit einem errechneten Molekulargewicht von 200 bis 1000, vorzugsweise von 300 bis 600, einer Hydroxylzahl von 100 bis 600, bevorzugt 200 bis 500, und einer Säurezahl von 0 bis 15, bevorzugt 0—1,5, wobei die Monomeren a) und b) in derartigen Mengen eingesetzt werden, daß das erhaltene Polyesteroligomer-Polyacrylat eine Hydroxylzahl von 100 bis 390, eine Säurezahl von 16 bis 50, bevorzugt 20 bis 30 und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) von 1000 bis 10 000, bevorzugt 2000 bis 5000, aufweist (Gew.-% beziehen sich jeweils auf den Festkörpergehalt und addieren sich auf 100); und

B) 70 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 40 Gew.-%, eines oder mehrerer verkappter Polyisocyanate,

wobei sich die Gewichtsprozente der Komponenten A) und B) jeweils auf das Festkörpergewicht der Harze beziehen und auf 100 Gew.-% addieren, und das Verhältnis von OH-Gruppen der Komponente A) und verkappten NCO-Gruppen der Komponente B) bei 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 liegt, sowie Wasser und gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die Bindemittelkomponente A) des erfindungsgemäßen Überzugsmittels kann durch Polymerisation der Komponenten a) und b) in dem Polyesteroligomeren hergestellt werden. Beispielsweise kann man so vorgehen, daß 20 bis 50 Gewichtsteile (bezogen auf den Festkörper von A)) mindestens eines hydroxyfunktionellen Polyesteroligomeren, wie vorstehend definiert, vorgelegt werden und darin 80 bis 50 Gewichtsteile (bezogen

auf den Festkörper von A)) von Estern ungesättigter Carbonsäuren mit hydrophoben und hydrophilen Anteilen, basierend auf den vorstehend definierten Komponenten a) und b) darin polymerisiert werden. Dabei addieren sich die Gewichtsteile der Komponenten A) und B) jeweils auf 100 Gewichtsteile. Die Mengenanteile der Komponenten b) und a) werden so gewählt, daß das Zahlenverhältnis von primären zu sekundären OH-Gruppen im erhaltenen Copolymeren (ohne Berücksichtigung der OH-Gruppen des Polyesteroligomeren) 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 beträgt.

Der hydrophobe Anteil a) der Komponente A) der erfindungsgemäßen Überzugsmittel wird durch Copolymerisation von Estern ungesättigter Carbonsäuren mit einer Alkoholkomponente, die noch mindestens eine sekundäre Hydroxylgruppe enthält, in Gegenwart eines Polyesteroligomeren erhalten. Beispiele für die ungesättigte Carbonsäure der ungesättigten Estermonomeren sind (Meth)acrylsäure (unter (Meth)acryl bzw. (meth)acryl wird hier und im folgenden Methacryl und/oder Acryl bzw. Methacryl und/oder Acryl verstanden), Maleinsäure und Crotonsäure. Die Alkoholkomponente der Estermonomeren auf der Basis ungesättigter Carbonsäuren enthält bevorzugt 3 bis 25 Kohlenstoffatome. Sie kann auf kurzkettigen aliphatischen Alkoholen, langkettigen aliphatischen Alkoholen sowie auf Kondensationsprodukten von Alkoholen oder Glycidylverbindungen mit Fettsäuren basieren.

Die selbstemulgierenden Copolymeren der Komponente A) werden im Folgenden zur Vereinfachung auch als Acrylcopolymere bezeichnet. Sie basieren jedoch nur bevorzugt auf Monomeren auf der Basis von Estern der (Meth)acrylsäure; der vereinfachende Ausdruck schließt die Ester anderer, ungesättigter Carbonsäuren, wie vorstehend definiert, ein.

Beispiele für die hydrophoben Monomeren mit sekundären OH-Funktionen sind:

Hydroxypropyl(meth)acrylat, Addukte aus Glycidyl(meth)acrylat und gesättigten kurzkettigen Fettsäuren mit C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub> Alkylresten, z. B. Essigsäure oder Propionsäure, sowie Addukte aus Cardura E (Glycidylester der Versäure) mit ungesättigten COOH-funktionellen Verbindungen, wie z. B. Acryl- bzw. Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Addukte aus Cardura E mit ungesättigten Anhydriden wie z. B. Maleinsäureanhydrid, Umsetzungsprodukte aus Glycidyl(meth)acrylat mit gesättigten verzweigten oder unverzweigten Fettsäuren mit C<sub>4</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylresten, z. B. Butansäure, Capronsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure.

Der hydrophile Anteil b) der Komponente A) der erfindungsgemäßen Überzugsmittel wird aus Monomeren auf der Basis von Estern ungesättigter Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Crotonsäure mit mindestens einer primären OH-Gruppe im Alkoholteil hergestellt. Die Alkoholkomponente der ungesättigten Estermonomeren kann beispielsweise 2 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

Beispiele für die Monomeren zum Aufbau des hydrophilen Anteils der Komponente A) sind:

Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einer primären OH-Gruppe und einem C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>-Hydroxyalkylrest wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, sowie Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einer primären OH-Gruppe und einem C<sub>7</sub>—C<sub>18</sub>-Hydroxyalkylrest wie z. B. Butandiolmonoacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyoctylacrylat und die entsprechenden Methacrylate und Umsetzungsprodukte von Hydroxyethyl(meth)acrylat

mit Caprolacton.

Die hydrophilen Anteile der Komponente A) enthalten auch Carboxylgruppen, zu deren Einführung bei der Herstellung der Komponente A) carboxylfunktionalisierte Monomere mitverwendet werden, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure. Weitere verwendbare carboxylfunktionalisierte Monomere sind ungesättigte Anhydride wie Maleinsäureanhydrid, sowie Halbester von Maleinsäureanhydrid durch Anlagerung von gesättigten aliphatischen Alkoholen wie z. B. Ethanol, Propanol, Butanol und/oder Isobutanol.

Bei der Herstellung der Komponente A) können weitere Comonomere mitverwendet werden, die frei von OH-Gruppen sind. Beispiele hierfür sind langkettige, verzweigte oder unverzweigte ungesättigte Monomere, wie Alkyl(meth)acrylate mit C<sub>8</sub>—C<sub>18</sub>-Ketten im Alkylteil, z. B. Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Laurylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, 4-Tertiärbutylcyclohexylmethacrylat. Weitere Beispiele sind kurz- und mittelkettige, verzweigte oder unverzweigte ungesättigte Monomere, wie Alkyl(meth)acrylate mit C<sub>1</sub>—C<sub>7</sub>-Ketten im Alkylteil, z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Tertiärbutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat. Es können auch aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol und Styrolerivate, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol als Comonomere mitverwendet werden.

Wie erwähnt, erfolgt die Herstellung der Copolymeren der Komponente A) durch Copolymerisation der Komponenten a) und b) in Gegenwart eines Polyesteroligomeren. Es handelt sich um eine radikalische Copolymerisation, bei der die Mengen der Monomeren und Polyesteroligomeren so abgestimmt werden, daß die gewünschten Spezifikationen bezüglich Molmasse, OH-Gruppenverhältnis, OH-Zahl und Säurezahl erzielt werden.

Die Herstellung erfolgt beispielsweise als radikalische Lösungspolymerisation in Anwesenheit eines Polyesteroligomeren und eines Radikalinitiators, wie sie dem Fachmann bekannt ist. Beispiele für Radikalinitiatoren sind Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid, Di-cumylperoxid; Diacylperoxide, wie Di-benzoylperoxid, Di-laurylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butyl-perpivalat, tert.-Butyl-per-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat; Peroxiddicarbonat, wie Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat; Perketale, wie 1,1-Bis-(tert.-Butylperoxy)3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(tert.-Butylperoxy)cyclohexan; Ketonperoxide, wie Cyclohexanperoxid, Methylisobutylketonperoxid und Azo-Verbindungen, wie 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril), 1,1'-Azo-bis-cyclohexancarbonitril, Azo-bis-isobutyronitril.

Die Polymerisationsinitiatoren werden im allgemeinen beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren-Einwaage, zugesetzt.

Die radikalische Polymerisation kann im Eintopfverfahren unter Erzielung einer statistischen Verteilung von hydrophoben und hydrophilen Anteilen durchgeführt werden.

Es kann z. B. so gearbeitet werden, daß alle notwendigen Monomeren sowie der oder die Initiatoren in einem

Vorratsgefäß gemischt werden; anschließend wird über einen Zeitraum von z. B. 5 Stunden in ein z. B. 140°C heißes Gemisch aus einem oder mehreren Lösemitteln und Polyesteroligomeren oder Polyesteroligomeren allein unter Rühren zudosiert. Die hierbei entstehenden Copolymeren besitzen dann eine statische Verteilung der primären und sekundären Hydroxy- sowie Carboxy-funktionen.

Es ist jedoch auch möglich, eine Blockpolymerisation zur Erzielung von Copolymerisaten mit hydrophoben und hydrophilen Blöcken durchzuführen.

Zur Herstellung der Blockcopolymerisate kann in üblicher Arbeitsweise vorgegangen werden. Es können beispielsweise zunächst Gemische aus hydrophoben Monomeren (gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren) polymerisiert werden, worauf dann hydrophile Monomere (gegebenenfalls mit Comonomeren) zudosiert und weiter polymerisiert werden. In der Praxis ist es beispielsweise möglich, zuerst ein Gemisch aus hydrophoben, hydroxyfunktionellen Monomeren, (Meth)acrylsäureestern sowie gegebenenfalls z. B. Vinylaromaten zuzudosieren und anschließend ein weiteres Gemisch aus hydrophilen, hydroxyfunktionellen Monomeren, (Meth)acrylsäureestern, Vinylaromaten und COOH-funktionellen Monomeren zuzudosieren. Die hierbei entstehenden Copolymeren besitzen dann ein hydrophobes und ein hydrophiles Kettenende, wodurch z. B. diesen Copolymeren ein Emulgatorcharakter zukommen kann.

Durch die Copolymerisation der Komponenten a) und b) in Gegenwart von Polyesteroligomeren, bei der Herstellung der Komponente A) kann die Menge der eingesetzten und später gegebenenfalls abzudestillierenden Lösemittel stark reduziert werden. Es ist sogar möglich, Lösemittel völlig zu vermeiden und allein die Polyesteroligomeren als Lösemittel für die Herstellung der Komponente A) zu verwenden.

Die bei der Herstellung der Komponente A) verwendeten Polyesteroligomeren können z. B. aus einem oder mehreren Diolen und/oder Polyolen, gegebenenfalls in Anwesenheit von einem oder mehreren Monoalkoholen, durch Kondensation mit einer oder mehreren Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten hergestellt werden. Die Polykondensation erfolgt nach üblichen, dem Fachmann geläufigen Verfahren, beispielsweise in Gegenwart von üblichen Veresterungskatalysatoren und beispielsweise bei erhöhten Temperaturen von z. B. 180 bis 230°C in der Schmelze.

Beispiele für verwendbare Polyole sind solche mit mehr als zwei OH-Gruppen, wie aliphatische Triole und Tetrole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Trimethylolpropan, Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2,4-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol und Pentaerythrit.

Ebenfalls möglich ist es, einen oder mehrere monofunktionelle Alkohole, wie z. B. Monoalkanole mit verzweigten oder unverzweigten Alkylresten, mit beispielsweise 1 bis 20 C-Atomen miteinzusetzen. Beispiele hierfür sind Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Laurylalkohol und Stearylalkohol.

Beispiele für die Dicarbonsäuren sind aliphatische gesättigte und ungesättigte Dicarbonsäuren, wie z. B. Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure; cycloaliphatische gesättigte und ungesättigte Dicarbonsäuren und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Tetrakis-, Hexakis-, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure und Cyclohexandicarbonsäure (1,2; 1,3 und 1,4), Itaconsäure, Muconsäure und

Camphersäure oder gegebenenfalls deren mögliche Anhydride.

Ebenfalls möglich ist die Mitverwendung von monofunktionellen Carbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Laurylsäure oder Stearyläure.

Beispiele für verwendbare Dirole sind aliphatische Dirole, wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3 und 1,2), Butandiol, Hexandiol-(1,6), Neopentylglykol, 2-Butyl-2-propyl-propandiol-1,3; Polyetherglykole des Ethylens und Propylens mit bis zu 6 Monomerbausteinen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und Hexaethylenglykol; und cycloaliphatische Dirole, wie 1,3-Dimethylolcyclohexan und 1,4-Dimethylolcyclohexan.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthalten als Vernetzer (Komponente B)) ein oder mehrere verkappte Polyisocyanate. Beispiele für den verkappten Polyisocyanaten zugrunde liegende einsetzbare Polyisocyanate sind cycloaliphatische, aliphatische oder aromatische Polyisocyanate wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (= Isophorondiisocyanat IPDI), Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, 3,2'- und/oder 3,4-Diisocyanato-4-methyl-diphenylmethan, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4'-triisocyanat, Tetramethylxylendiisocyanat oder Gemische dieser Verbindungen.

Neben diesen einfachen Isocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen und Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate.

Besonders gut für die Erfindung geeignet sind die bekannten Polyisocyanate, die hauptsächlich bei der Herstellung von Lacken eingesetzt werden, z. B. Biuret-, Isocyanurat- oder Urethangruppen aufweisende Modifizierungsprodukte der oben genannten einfachen Polyisocyanate, insbesondere Tris-(6-Isocyanatohexyl)-biuret oder niedermolekulare, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie durch Umsetzung von im Überschuß eingesetzten IPDI mit einfachen mehrwertigen Alkoholen des Molekulargewichtsbereiches 62—300, insbesondere mit Trimethylolpropan erhalten werden können. Selbstverständlich können auch beliebige Gemische der genannten Polyisocyanate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte eingesetzt werden.

Geeignete Polyisocyanate sind ferner die bekannten, endständige Isocyanatgruppen aufweisende Präpolymere, wie sie insbesondere durch Umsetzung der oben genannten einfachen Polyisocyanate, vor allem Diisocyanate, mit unterschüssigen Mengen an organischen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zugänglich sind. Als solche kommen bevorzugt insgesamt mindestens zwei Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen mit einem Zahlenmittel der Molmasse von 300 bis 10 000, vorzugsweise 400 bis 6000, zur Anwendung.

In diesen bekannten Präpolymeren entspricht das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber NCO reaktiven Wasserstoffatomen 1,05 bis 10 : 1, vorzugsweise 1,1 bis 3 : 1, wobei die Wasserstoffatome vorzugsweise

aus Hydroxylgruppen stammen.

Die Art und Mengenverhältnisse der bei der Herstellung von NCO-Präpolymeren eingesetzten Ausgangsmaterialien werden im übrigen vorzugsweise so gewählt, daß die NCO-Präpolymeren a) eine mittlere NCO-Funktionalität von 2 bis 4, vorzugsweise von 2 bis 3 und b) ein Zahlenmittel der Molmasse von 500—10 000, vorzugsweise von 800—4000 aufweisen.

Die Isocyanatgruppierungen der Polyisocyanate sind vollständig verkappt. Als Verkappungsmittel können übliche Verkappungsmittel verwendet, wie sie beispielsweise auf dem Lacksektor eingesetzt werden. Beispiele für verwendbare Verkappungsmittel sind Malonsäuredimethylester, Malonsäurediethylester, Acetessigsäureethylester,  $\epsilon$ -Caprolactam, Acetanilid, Acetylaceton, Acetomoxim, Propandiol-1.2 und/oder Butanonoxim, wobei das zuletzt genannte Verkappungsmittel bevorzugt ist.

Die Verkappung der Polyisocyanate kann z. B. durch Erwärmen ein oder mehrerer Polyisocyanate mit dem Verkappungsmittel erfolgen. Beispielsweise können ein oder mehrere Polyisocyanate vorgelegt und unter Rühren erhitzt werden, z. B. auf etwa 80°C, und das Verkappungsmittel (beispielsweise während etwa 10 min.) zudosiert werden. Es wird solange gerührt, bis die NCO-Zahl kleiner als 0,1% beträgt. Es ist auch möglich, ein oder mehrere Polyisocyanate mit einem Gemisch aus zwei oder mehreren Verkappungsmitteln zu verkapfen.

Der Vorteil der Verwendung von zwei oder mehreren unterschiedlichen Polyisocyanaten und/oder zwei oder mehreren unterschiedlichen Verkappungsmitteln liegt darin, daß hiermit die Vernetzung über einen weiten Temperaturbereich erfolgen kann. Die zu vernetzenden Überzugsfilme (Lackfilme) sind somit auch über einen längeren Zeitraum nur teilvernetzt, wodurch die Abgabe von Wasser, Colösemitteln bzw. Verkappungsmittel sehr lange möglich ist, ohne die Oberflächen zu beeinträchtigen.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können lackübliche Lösemittel in Mengen von beispielsweise bis zu 20 Gew.-%, z. B. 5 bis 20 Gew.-%, enthalten. Beispiele für derartige Lösemittel sind organische Lösemittel, wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, Xylole, Gemische aliphatischer und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie Ester, Ether und Alkohole.

Zur Herstellung der Überzugsmittel können übliche Additive (z. B. Pigmente, Füllstoffe, Hilfs- und Zusatzstoffe) zugesetzt werden, wie sie auf dem Lacksektor geläufig sind. Die Mengen liegen im üblichen, dem Fachmann geläufigen, Bereich.

Beispiele für solche Additive sind Pigmente, beispielsweise farbgebende Pigmente, wie Titandioxid oder Ruß und Effektpigmente, wie Metallschuppenpigmente und/oder Perlglanzpigmente. Die erfindungsgemäß bereitgestellten Bindemittelzusammensetzungen eignen sich besonders günstig für Überzugsmittel, die derartige Effektpigmente enthalten. Bevorzugt enthalten sie Effektpigmente zusammen mit farbgebenden Pigmenten oder farbgebende Pigmente zusammen mit Füllstoffen. Weitere Beispiele für Additive sind lackübliche Füllstoffe, wie z. B. Talkum und Silikate und Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Weichmacher, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren und Verlaufsmittel, wie Silikonöle und Katalysatoren. Diese werden ebenfalls in übliche, dem Fachmann geläufigen, Mengen eingesetzt.

Zur Bereitung der wäßrigen Emulsionen können übliche Verfahren angewendet werden, die dem Fachmann

geläufig sind. So können die Komponenten A) und B) beispielsweise miteinander vermischt, neutralisiert und emulgiert werden. Es ist auch möglich, zunächst die Komponente A) zu neutralisieren und anschließend mit der Vernetzerkomponente B) zu vermischen, worauf in Wasser emulgiert wird.

In der Praxis kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß ein lösemittelhaltiges Polyester-Acrylioligomer gegebenenfalls weitgehend von Lösemitteln befreit wird, bevorzugt durch Destillation unter vermindertem Druck. Anschließend wird das Harz mit Basen teilweise oder ganz neutralisiert. Es können hierzu lackübliche Basen verwendet werden, wie Ammoniak oder tertiäre Amine, z. B. Triethylamin, Dimethylethanolamin oder Triethanolamin. Diese Neutralisation kann beispielsweise durch langsames Zulaufen von Basen während beispielsweise über 5 min erfolgen. Dann können ein oder mehrere verkappte Polyisocyanate ebenfalls in das noch warme Polyesteroligomer-Acrylatgemisch eindosiert werden, was beispielsweise in einem Zeitraum von 5 bis 10 min erfolgen kann.

Anschließend wird in das warme Harzgemisch vollentsalztes Wasser, z. B. in 60 bis 90 Minuten, eindosiert, beispielsweise unter intensivem Mischen. Die Herstellung der Dispersion kann dabei durch Erwärmen der Wasserphase unterstützt werden. Als Mischaggregate sind beispielsweise schnellaufende Rührer oder Rotor/Stator-Mischer geeignet. Es ist auch möglich, das Dispersionsergebnis durch Hochdruck- oder Ultraschall-Homogenisatoren zu verbessern. Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden. Man erhält eine wäßrige Öl-in-Wasser-Emulsion, die lagerstabil ist und mit Wasser ohne Probleme auf geringere, zur Applikation geeignete Festkörpergehalte eingestellt werden kann. Additive, wie Pigmente, Füllstoffe und andere Zusätze können je nach Bedarf während der Herstellung der Emulsionen und/oder nach deren Herstellung zugesetzt werden.

Ebenfalls möglich ist es, das Polyesteroligomer-Acrylat teilweise oder vollständig mit Basen zu neutralisieren und anschließend mit so viel Wasser zu emulgieren, daß eine Wasser-in-Öl-Emulsion entsteht. Die Wasser-in-Öl-Emulsion kann anschließend gelagert, dann jeweils zur Herstellung des Überzugsmittels (Lackherstellung) mit Additiven und Vernetzern gemischt und mit Wasser oder Lösemittel-Wasser-Gemischen auf die entsprechende Applikationsviskosität eingestellt werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß hierbei Additive und Vernetzer in die Harzphase und nicht, wie manchmal unerwünscht, in die wäßrige Phase gelangen.

Die erhaltenen wäßrigen Emulsionen besitzen z. B. einen HS-Wert von 80 bis 90. Sie können beispielsweise einen Festkörperbereich von 25 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die fertige Dispersion, aufweisen. Zur Applikation können sie gegebenenfalls mit Wasser, z. B. auf eine geeignete Spritzviskosität verdünnt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind für Überzüge geeignet, die auf einer Vielzahl von Substraten haften, wie beispielsweise Holz, Textilien, Kunststoff, Glas, Keramik und insbesondere Metall.

Das erfindungsgemäße Überzugsmittel wird nach bekannten Verfahren, wie z. B. Spritzen, Tauchen, Rollen oder Rakeln appliziert. Dabei wird auf das gegebenenfalls schon mit weiteren Lackschichten versehene Substrat das Überzugsmittel aufgetragen. Nach einer Abdunstphase wird das applizierte Überzugsmittel durch Erwärmen vernetzt. Die Einbrenntemperaturen liegen z. B. bei 100 bis 180°C, bevorzugt bei 110 bis 160°C. Die

Schichtdicke des eingebrannten Films beträgt etwa 15 bis 50 µm. Dabei entsteht ein vernetzter, harter, glänzender sowie säurebeständiger Lacküberzug.

Die Vernetzung kann gegebenenfalls katalysiert werden. Hierzu sind lackübliche Katalysatoren geeignet, wie beispielsweise Dibutylzinndilaurat.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Applikation des erfindungsgemäßen Überzugsmittels als Klarlacküberzug auf einen Basislack, bevorzugt einen wäßrigen Basislack. Dabei kann naß-in-naß gearbeitet werden, oder der Basislack wird vorher durch Erwärmen getrocknet. Dabei entsteht eine besonders gute Haftung der beiden Schichten.

Mit den erfindungsgemäß pigmentfrei als Klarlacke formulierten Überzugsmitteln können beispielsweise Basislacke überlackiert werden, die übliche Decklackpigmente enthalten können; bevorzugt enthalten sie Effektpigmente, wie z. B. Metallic-Pigmente. Als Bindemittelbasis des Basislacks werden bevorzugt Polyester, Polyurethan- oder Acrylatharze eingesetzt. Diese Bindemittel können gegebenenfalls über Vernetzer, z. B. Melamin- oder Isocyanatderivate, vernetzt werden.

Im folgenden werden einige Beispiele für weitere Basislacke aufgeführt, die bevorzugt mit erfindungsgemäß bereiteten pigmentfreien Klar- oder pigmenthaltigen Decklacken beschichtet werden können.

Wasserbasislacke auf der Basis von 50 bis 95 Gew.-% eines wäßrigen epoxidfunktionalisierten Emulsionspolymerisats und 95 bis 5 Gew.-% einer anionischen Polyurethandispersion mit einer Säurezahl von 5 bis 10. Als Anreibharze für in solchen Wasserbasislacken verwendete Pigmente und Additive eignen sich besonders Poly(meth)acrylatharze (beispielsweise in einer Menge bis zu 20 Gew.-%). Beispiele für solche Wasserbasislacke sind in der DE-OS 36 28 124 beschrieben.

Basislacke auf der Basis von Polyestern mit einer Glasübergangstemperatur von  $> 30^{\circ}\text{C}$ , Melaminharzen (z. B. partiell butylierten Melaminharzen), Polyharnstoffplastifizierern (beispielsweise auf der Basis eines Addukts aus Butylurethan und Formaldehyd) und einem Copolymer aus Polyethylen (85 Gew.-%) — Vinylacetat (15 Gew.-%) als Wachsdispersion. Solche Basislacke können übliche Additive, wie Celluloseacetobutyrat (beispielsweise mit unterschiedlichen Molekular-Gewichtsbereichen) enthalten. Beispiele für solche Basislacke sind in der EP-A 187 379 beschrieben.

Ein Beispiel für Basislacke auf Lösemittelbasis, die besonders für Reparaturzwecke geeignet sind, enthält physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis von thermoplastischem Polyester- und/oder Acrylharz im Gemisch mit Celluloseethern bzw. Celluloseestern und/oder Polyvinylacetaten. Ferner enthalten sind selbsthärtende Acrylharzbindemittel, die Farbpigmente enthalten und mit Isocyanat reagierende Wasserstoffatome aufweisen, sowie zusätzlich Gemische von in Lösemitteln gelösten Celluloseethern und/oder Celluloseestern und/oder Cellulosehalbestern. Solche Lacke sind z. B. in der DE-OS 29 24 632 beschrieben.

Sämtliche der vorstehenden Basislackformulierungen können übliche Lackadditive enthalten, sowie übliche Füllstoffe und farbgebende Pigmente sowie auch Metallicpigmente, wie Aluminium- bzw. Edelstahlbronzen und andere Effektpigmente.

Beispiele für Basislacke, die mit Klarlacken auf der Basis erfindungsgemäßer Überzugsmittel beschichtet werden können, sind auch Pulver-Lacke, wie sie beispielsweise in "Products Finishing", April 1976, Seiten 54 bis 56 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch als Basislacke, sowie auch als Füller formuliert werden. Sie eignen sich dann besonders gut zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, z. B. auf dem Kraftfahrzeugsektor. Zur Formulierung als Basislacke oder Füller können übliche Additive, wie sie z. B. vorstehend für Basislacke beschrieben wurden, zugesetzt werden.

Im Vergleich mit üblichen Basislacken ergeben erfindungsgemäße Basislacke Überzüge mit einer verbesserten Feucht-Warm-Beständigkeit, bedingt durch den besonders guten Vernetzungseffekt.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können mit üblichen Klarlacken, naß-innaß, gegebenenfalls nach kurzer Antrocknung, überlackiert werden. Bevorzugt werden sie mit Klarlacken auf der Basis der erfindungsgemäßen Überzugsmittel überlackiert.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich besonders für Decklacke oder Klarlacke und Basislacke, die bevorzugt auf dem Kraftfahrzeugsektor, jedoch auch auf anderen Gebieten, eingesetzt werden. Die Verwendung des erfindungsgemäßen Überzugsmittels in der Mehrschichtlackierung ist besonders für die Automobilserien-Lackierung geeignet, sie kann jedoch auch für andere Zwecke verwendet werden, wie z. B. für Haushaltsgeräte oder in der Möbelindustrie, um besonders säurestabile Überzüge zu erhalten.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Teile (T) und % auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

##### Herstellung eines Polyesteroligomeren

336,7 g Trimethylolpropan, 366,8 Adipinsäure und 197 g Hexandiol werden mit 5 g unterphosphoriger Säure in einem mit Rührer, Abscheider, Thermometer und Rückflußkühler versehenen 2-Liter-Dreihalskolben bei 180 bis  $230^{\circ}\text{C}$  in der Schmelze auf eine Säurezahl von 20 verestert.

Anschließend wird unter Vakuum bis zu einer Säurezahl unter 1,5 kondensiert.

Das so erhaltene Produkt hat einen Einbrennrückstand von 94,5% (1 h,  $150^{\circ}\text{C}$ ), eine Viskosität von 3200 mPas (100-%ig), eine Hydroxylzahl von 460 und eine Farbzahl von 30 Harzen.

#### Beispiel 2

##### Herstellung eines Polyesteroligomer-Acrylatharzes

In einem 6-Liter-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehen ist, werden

505,6 g Butyldiglykol  
561,8 g Polyesteroligomer aus Beispiel 1  
1421,4 g Glycidylester der Versätsäure (Handelsname der Shell AG "Cardura E10")

vorgelegt und auf  $144^{\circ}\text{C}$  unter Rühren erhitzt. Anschließend wird ein Gemisch aus

196,7 g Laurylacrylat  
196,7 g Styrol  
393,3 g Isobutylacrylat  
398,9 g Butandiolmonoacrylat  
556,2 g Acrylsäure  
612,4 g Isobutylmethacrylat

11

22,5 g Di-tertiat-butylperoxid  
134,9 g Tertiärbutylperoctoat

in einem Zeitraum von 5 Stunden zudosiert. Dann wird bei ca. 144°C noch 2 Stunden nachpolymerisiert. Das Harz hat einen Festkörper von 88,3% (1 h 150°C), eine Säurezahl von 26 mg KOH/g und eine Viskosität von 7600 mPas.

## Beispiel 3

### Herstellung einer wäßrigen Polyesteroligomer-Acrylat-Emulsion

In einem 2-Liter-Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, werden 634 g des in Beispiel 2 beschriebenen Polyesteroligomer-Acrylatharzes unter Rühren auf 40°C erhitzt. Anschließend wird durch Zugabe von 15,8 g Dimethylethanolamin neutralisiert. Danach werden 350,2 g vollentsalztes Wasser unter Rühren in 30 Minuten zudosiert. Die erhaltene Emulsion hat dann einen Festkörper von 55,1% (1 h 120°C).

## Beispiel 4

### Herstellung eines verkappten Polyisocyanatvernetzergemisches

In einem 4-Liter-Vierhalskolben der mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter ausgestattet ist, werden 666 T Isocyanurat des Isophorondiisocyanates (Vestanat-T-1890 der Fa. Hüls), 573 T Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanates (Tolonate HDI der Fa. Rhone-Poulenc) und 500 T Butylacetat vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Innerhalb einer Stunde werden 525 T Butanonoxim zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird solange bei 80°C umgesetzt, bis ein NCO-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-% erreicht ist. Nach Zugabe von 190 T Butyldiglykol wird Vakuum angelegt und das Butylacetat bei max. 85°C abdestilliert.

Der erhaltene Vernetzer hat einen Festkörpergehalt von 90% und ist hochviskos.

## Beispiel 5

### Herstellung eines verkappten Polyisocyanatvernetzergemischs.

In einem 4-Liter-Vierhalskolben der mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter ausgestattet ist, werden 666 T Isocyanurat des Isophorondiisocyanates (Vestanat-T-1890 der Fa. Hüls), 573 T Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanates (Tolonate HDT der Fa. Rhone-Poulenc), 124 T Tetramethylxylendiisocyanat und 500 T Butylacetat vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Innerhalb einer Stunde werden 660 T Butanonoxim zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird solange bei 80°C umgesetzt, bis ein NCO-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-% erreicht ist. Nach Zugabe von 225 T Butyldiglykol wird Vakuum angelegt und das Butylacetat bei max. 85°C abdestilliert.

Der erhaltene Vernetzer hat einen Festkörpergehalt von 90% und ist hochviskos.

## Beispiel 6

### Herstellung eines wasserverdünnbaren Klariackes

200 g der wäßrigen Polyesteroligomer-Acrylatemulsion aus Beispiel 3 und 100,8 g des verkappten Polyisocyanatgemisches aus Beispiel 4 wurden intensiv mehrere Minuten unter Rühren gemischt, anschließend wurden 3,1 g eines handelsüblichen sterisch gehinderten Amins (HALS) zugesetzt. Zuletzt wurden 55 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Mit 17,6 g vollentsalztem Wasser wurde zuletzt auf Spritzviskosität eingestellt.

## Beispiel 7

Wie Beispiel 6 aber Polyisocyanat aus Beispiel 5 17 g vollentsalztes Wasser zur Einstellung.

Die Lacke aus Beispiel 6 und 7 wurden auf handelsüblichen Basislacken mit einer Verarbeitungsviskosität von 30" AK<sub>4</sub> bei 20°C im üblichen Naß-in-Naß-Verfahren in zwei Spritzgängen zu Trockenfilmen von 30 bis 45 µm appliziert. Die erhaltenen Filme wurden nach der Applikation 6 Minuten abgelüftet (abgedunstet), 10 Minuten bei 80°C vorgeliegt und zuletzt 20 Minuten bei 150°C eingebrannt. Sie besaßen dann eine ausgezeichnete Härte, sehr hohen Glanz und erfüllten industriell übliche Öl/Ruß-Tests (Opel-Spezifikation GME 60 403) ohne Veränderung der Oberfläche.

## Patentansprüche

1. Emulgatorfreies, hitzehärtbares Überzugsmittel in Form einer wäßrigen Emulsion, enthaltend

A) 30 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer, nach Neutralisation mit Basen wasserverdünnbarer Polyesteroligomer-Polyacrylate, erhältlich durch radikalische Polymerisation von 50 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit hydrophoben und hydrophilen Anteilen, wobei

a) die hydrophoben Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit sekundären OH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können, und  
b) die hydrophilen Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit primären OH-Gruppen und monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit COOH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können,

wobei das Zahlenverhältnis von aus den Komponenten b) und a) stammenden primären zu sekundären OH-Gruppen im Copolymeren 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 beträgt, in 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxyfunktioneller Polyesteroligomerer, erhältlich durch Polykondensation von einem oder mehreren Diolen und/oder Polyolen und einer oder mehreren Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, mit einem errechneten Molekulargewicht von 200 bis 1000, einer Hydroxylzahl von 100 bis 600 und einer Säurezahl von 0 bis 15, wobei die Monomeren a) und b) in derartigen Mengen eingesetzt werden, daß das Polyesteroligomer-Polyacrylat eine Hydroxylzahl von 100 bis 390 und eine Säurezahl von 16 bis 50 und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1000 bis 10 000 aufweist, wobei sich die Gew.-% jeweils auf den Fest-



körpergehalt beziehen und auf 100 Gew.-% addieren; und  
 B) 70 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer verkappter Polyisocyanate, wobei sich die Gew.-% der Komponenten A) und B) jeweils auf das Festkörpergewicht der Harze beziehen und auf 100 Gew.-% addieren, und das Verhältnis von OH-Gruppen der Komponente A) und verkappten NCO-Gruppen der Komponente B) bei 0,5 : 1 bis 2 : 1 liegt;  
 sowie Wasser und gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Hilfs- und Zusatzstoffe.  
 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die der Komponente A) zugrundeliegenden hydroxyfunktionellen Polyesteroligomeren unter Mitverwendung von einem oder mehreren Monoalkoholen und/oder von einer oder mehreren Monocarbonsäuren hergestellt wurden.  
 3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente B) aus zwei oder mehreren verkappten Polyisocyanaten besteht, die sich im Polyisocyanatrest und/oder im Verkapfungsmittel unterscheiden.  
 4. Verfahren zur Herstellung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 A) 80 bis 50 Gewichtsteile eines oder mehrerer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit hydrophoben und hydrophilen Anteilen, wobei  
 a) die hydrophoben Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit sekundären OH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können, und  
 b) die hydrophilen Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit primären OH-Gruppen und monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit COOH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können, in Gegenwart von  
 20 bis 50 Gewicht steilen eines oder mehrerer hydroxyfunktioneller Polyesteroligomeren, erhältlich durch Polykondensation von einem oder mehreren Diolen und/oder Polyolen mit einer oder mehreren Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, mit einem errechneten Molekulargewicht von 200 bis 1000, einer Hydroxylzahl von 100 bis 600 und einer Säurezahl von 0 bis 15 radikalisch polymerisiert, wobei die Monomeren a) und b) in derartigen Mengen eingesetzt werden, daß das erhaltene Polyesteroligomer-Polyacrylat eine Hydroxylzahl von 100 bis 390, eine Säurezahl von 16 bis 50 und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) von 1000 bis 10 000 aufweist, und daß das Zahlenverhältnis von primären zu sekundären OH-Gruppen (die aus den Komponenten b) und a), ohne Berücksichtigung der OH-Gruppen des Polyesteroligomeren, stammen) 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 beträgt, wobei sich die Gewichtsteile jeweils auf das Festkörpergewicht beziehen und auf 100 Gewichtsteile addieren, worauf 30 bis 70 Gew.-% der erhaltenen Komponente A) vor oder nach dem Neutralisieren ver-

mischt werden mit

B) 70 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer verkappter Polyisocyanate in derartigen Anteilen, daß das Verhältnis von OH-Gruppen der Komponente A) und verkappten NCO-Gruppen der Komponente B) bei 0,5 : 1 bis 2 : 1 liegt, worauf, gegebenenfalls nach Neutralisation, Wasser und gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Hilfs- und Zusatzstoffe zugesetzt werden.  
 5. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in pigmenthaltiger Form, zur Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Überzügen.  
 6. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in pigmentfreier Form, zur Herstellung von Klarlackschichten.  
 7. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in pigmentierter Form, zur Herstellung von Basislackschichten.  
 8. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Füllerschichten und/oder Basislackschichten und/oder Klarlackschichten in Mehrschichtlackierungen.  
 9. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor.